

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—115794

⑪Int. Cl.²
C 08 F 8/40

識別記号

⑫日本分類
26(3) F 11

庁内整理番号
6779—45

⑬公開 昭和53年(1978)10月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ビニルアルコール重合体リン酸エステル
の製造法

⑮特 願 昭52—30916

⑯出 願 昭52(1977)3月18日

⑰発 明 者 大石征郎

吹田市千里山星ヶ丘9の403

⑱出 願 人 日本合成化学工業株式会社

大阪市北区神山町40の4

明 細 書

1 発明の名称

ビニルアルコール重合体リン酸エステル
の製造法

2 特許請求の範囲

1. ビニルアルコール重合体をN-メチルピロリ
ドンの存在下にリン酸類と反応せしめることを
特徴とするビニルアルコール重合体リン酸エス
テルの製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明はビニルアルコール重合体からビニ
ルアルコール重合体リン酸エステルを製造する方
法に関するものである。

従来ポリビニルアルコールのリン酸エステル
を製造する方法としては

(i) ポリビニルアルコールと尿素との混合物
を加熱溶解した系においてポリビニルアル
コールとリン酸とを反応させる方法。

(ii) ポリビニルアルコールをリン酸に溶解し、
加熱反応させる方法。

(iii) ポリビニルアルコールをジオキサン、ビリ
ジン、クロロホルムなどの有機溶剤で膨潤さ
せながらオキシ塩化リンと反応させる方法。
などが提案されている。

しかしながら(i)の方法によって得られる生成物
は白色ではあるが、水可溶分のほかに多量の水不
溶分が副生し、この水不溶分は極めて膨潤性に富
むため水可溶分と水不溶分との分離には多量の水
を要し、その結果水可溶分を水中から取り出すの
に非常に大量の析出溶剤を用いなければならない
という工業上の不利がある。又(ii)の反応は活発な
アンモニアガスの発生下に進行するので反応の制
御、発生するアンモニアガスの処置にむづかしさ
がある。さらにこの方法によって得られる生成物
はポリビニルアルコールのリン酸エステルという
よりポリビニルアルコールのクレタン化の方が数
倍多く進んでいる上、リン酸エステル化した部分
もリン酸アンモニウム塩となっており、所期の目

的物であるポリビニルアルコールリン酸エステルが得られていると言いがたい。

次に何の方法においては反応進行に伴ない系は黒色ペースト状となり、反応物を非溶剤に投入して析出し、析出物を水に溶解するという洗浄操作を数度くり返しても着色は褐色に減ずる程度で到底白色にはならない。ただしこの方法で得られる生成物は確かにポリビニルアルコールのリン酸エステルであって、精製物は水溶性である。

又何の方法により得られる生成物は黄ないし茶色に着色しており、水にも有機溶剤にも全く溶けないので、実用的な用途を見出しがたい。加えてオキシ塩化リンを取扱うこと及び反応が脱塩化水素反応であることは反応操作を安全に行うのに支障となる。

しかるに本発明者はポリビニルアルコールをリン酸類と反応せしめるに際しN-メチルピロリドンが存在させるときは、

III 反応はおだやかにかつ円滑に進むので反応の制御が容易であり、これにより所望する任

意のエステル化度のポリビニルアルコールのリン酸エステルが得られること、

II 生成物の分離は反応混合物を析出溶剤と接触させるだけでよく、又洗浄も容易であるので、工業化が期待できること、

III 生成物は白色で、水溶性を有し、エステル化度の進んだものはメタノールやアセトンにも影響ないし溶解しうること、又溶融も可能であること、

IV この反応はポリビニルアルコールのみならず、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物や高級 α -オレフィン変性ポリビニルアルコールの如き水不溶性のビニルアルコール重合体にも適用できること、

など反応工程、品質、応用範囲、用途の面ですぐれた結果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明のすぐれた効果は反応に際してN-メチルピロリドンが存在せしめることによってはじめに奏されるのであって、先に従来法として述べた

II、III、IVの方法によっては到底かかる顕著な効果は奏しえず、又N-メチルピロリドンに類似した含窒素溶剤であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピリジンや溶解力の大きいとされるジメチルスルホキシド、ジオキサンなどを用いた場合も生成物に着色が見られる上生成物が部分的にしか水に可溶とならないという難点があり、やはり本発明の如き顕著な効果は奏しえない。

本発明において極めてすぐれた結果が得られる理由については明らかではないが、N-メチルピロリドンが

○ ビニルアルコール重合体及びリン酸類の良効な溶剤として働くこと、

○ リン酸類の強い作用を緩和し、分子間架橋その他の副反応を防ぐ働きをするのではないかと考えられること、

○ 非水系の溶剤であるので脱水反応の妨げとならないこと、

などが円滑な反応が進む要因の一部になっているのではないかと思われるが、そのほかに触媒的作

用も果していることも考えられる。なおN-メチルピロリドンはごく弱いアミン臭しか持っていないので作業環境を損なわない点でも有利である。

本発明におけるビニルアルコール重合体としては各種重合度、ケン化度を有するポリビニルアルコールのほか、酢酸ビニルなどのビニルエステルと他の共重合可能なモノマー（たとえばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセンなどの α -オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸或いはこれらのアルキルエステル又は酸アミド、アクリロニトリル又はメタクリロニトリル、ビニルエーテル、ビニルケトン、オレフィンスルホン酸塩など）との共重合体のケン化物やポリビニルアルコール又は共重合変性ポリビニルアルコールをアセタール化、ウレタン化、シアノエチルエーテル化等後変性したポリビニルアルコール誘導体も使用される。要するにここで言うビニルアルコール重合体とは重合体中にビニルアルコール単位を少なくとも一部

有するものを指す。

上記の如きビニルアルコール重合体と反応させるリン酸類としては正リン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、亜リン酸、次リン酸、次亜リン酸などのリンの酸素酸が使用されるが、これらの中では正リン酸とピロリン酸が実用上特に有用である。

本発明の方法を実施するにあたっては、ビニルアルコール重合体、リン酸類及びN-メチルピロリドンとを混合し、攪拌下に均一溶解状態で加熱、反応せしめるのが一般的の態様である。リン酸類は系の粘度を高めるので、予めビニルアルコール重合体をN-メチルピロリドンに溶解した比較的低粘性の溶液を調製し、この溶液にリン酸類を添加して反応を進めるのが作業がしやすい。反応に際してはN-メチルピロリドンと共に他のビニルアルコール重合体の可塑剤、溶解剤又は膨潤剤、たとえば尿素、多価アルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサンなどを併用することもできる。なお系にN-メチルピ

ロリドンやリン酸類とは相溶しうるがビニルアルコール重合体を溶解しない非溶剤、たとえばケトン類、エステル類、脂肪族又は芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類、窒素又はイオウ含有有機溶剤等を加えてビニルアルコール重合体を半膨潤状態に保ちながら不均一系で反応させ、生成物の分離、洗浄を効率的にする態様も必要に応じて採用される。

反応温度は攪拌器をつけた反応器中で反応を進める場合には通常約50℃から170℃程度、なかんづく60～120℃程度が適当である。反応温度が余りに低いと反応進行に長時間を要し、一方反応温度が余りに高いと生成物が着色したり、不溶不融になる危険がある。

仕込組成はビニルアルコール重合体100重量部に対し、リン酸類は4重量部以上、N-メチルピロリドンは5重量部以上使用するのが適当であるが、反応系を均一な溶液状に保とうとするときはN-メチルピロリドンを100重量部以上用いることが望ましい。

反応はおだやかに進み、見かけ上の変化はほとんど認められない。反応温度を高目にしたり、反応時間を長くとると反応混合物が黄色に着色してくることがあるが、生成物を分離すると白色になるので生成物の品質には影響がない。

反応終了後は反応混合物を析出溶剤と接触させれば生成したビニルアルコール重合体リン酸エステルが白色粉末状で析出し、未反応のリン酸類やN-メチルピロリドンは母液中に移行するので、あとは生成物を分離し、洗浄すればよい。析出溶剤の種類はエステル化度に応じて選択すべきであり、たとえばエステル化度が比較的小さいときはメタノールや酢酸メチルやアセトン、メチルエチルケトンなどを用い、エステル化度が比較的大きいときは石油系溶剤などもっと非極性の溶剤を選ぶのがよい。なお析出溶剤として生成ポリマーと全く親和性を有しないものを用いると析出ポリマー中にN-メチルピロリドンやリン酸類が巻きこまれてしまつて精製及び生成ポリマーの粉末化に手間を要するようになることがあるので、最初の

析出はある程度生成ポリマーと親和性を有する析出溶剤を用いて行つて析出粒子を膨潤状態におき、ついで親和性の少ない溶剤で置換して粒子を締めるようにすると生成ポリマーの粒子化及び不純物の除去が極めて円滑に進むようになる。

又攪拌器付き反応器を用いる代りに押出機中に上記反応原料を仕込んで、押出機内で反応を行わせると共に生成したビニルアルコール重合体リン酸エステルを直接フィルム、フィラメント、ロッド、その他の任意の成形物の形で得ることも可能である。この場合の原料の仕込組成は上記と同一の範囲から選ばれるが、リン酸類の量は未反応のリン酸類が余り残らない程度に、N-メチルピロリドンの量は成形物が余り柔軟になりすぎない程度に押えることが望ましく、又反応温度は仕込原料の種類及び組成比などに応じて原料混合物の軟化点以上、ビニルアルコール重合体の分解点以下の範囲内で適当に定めるべきである。

本発明の方法により得られるビニルアルコール重合体リン酸エステルは次のような特性を有する

ので以下のような用途に用いることができる。そのいくつかを列挙する。

- (11) 難燃性の利用 ---- 繊維、フィルム、その他の成形品、又は他の樹脂（たとえばポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリアミド、ポリエステルなど）にブレンドして成形した繊維、フィルム、その他の成形品。

繊維、繊維製品、紙用の難燃被覆剤、たとえばカーテン、ジュウタンの難燃コーティング剤。

- (12) 界面活性、保護コロイド性の利用 ---- 乳化安定剤、懸濁安定剤、後乳化剤、分散剤、洗剤添加用。

- (13) 接着性の利用 ---- 農薬や肥料のバインダー、木材・金属・合板・段ボール等の接着剤、ホットメルト接着剤、石コウ・セメント・フィラー、繊維・不織布用のバインダー、塗料、フィルム被覆、ガラス中間膜、再湿潤、経永剤。

はあるがアセトンに膨潤していたため、これにロ-ヘキサン200ccを加えて粒子を引き締めてから上澄みを除去し、もう一度ロ-ヘキサン200ccを加えてから上澄みを除去し、このロ-ヘキサンで膨潤した粒子をフィルム上に広げて自然乾燥した。生成物は純白粉末状で収量は19.1gであった。

生成ポリマー0.766g（乾燥基準）を純水50ccに常温で投入し攪拌したところ全量が容易に溶解したので、この水溶液を1N NaOH水溶液で滴定した結果、2つの変曲点を有する曲線が得られた。2番目の変曲点までに要するNaOHのcc数は1番目のそのの正確に2倍に相当した。この滴定の結果リン酸ビニルの含量は39.7重量%であることが判明した。又酢酸ビニルの含量の測定結果は12.2重量%であった。残りの48.2重量%がビニルアルコールに相当するので、これらの結果からポリマーの組成をモル%で表示すると

リン酸ビニル単位 20.6モル%
ビニルアルコール単位 70.4モル%

特開昭53-115794(4)

- (14) 導電性の利用 ---- 導電剤。

- (15) 曇り防止性の利用 ---- ガラスやプラスチックフィルム、防曇又は結露防止。

次に実施例をあげて本発明の方法をさらに説明する。

実施例1

ビーカーにN-メチルピロリドン100ccを仕込み、ついでポリビニルアルコール（重合度500、ケン化度88モル%）の粉末10gを添加し、スターラーで攪拌を行いながら約70℃に加熱して完全に溶解させた。この状態で溶液は低粘性であった。次に系に85%正リン酸30ccを注いだところ系の粘度は高まったが、スターラーによる攪拌に支障を起すようなことはなかった。浴の温度を82℃±3℃に上昇し、この温度で70分反応を続け、反応液が薄く黄色に着色した時点で反応を終了し、少し冷却してから反応液を約250ccのアセトン中に注いでポリマーを析出させ、上澄みを除去してからアセトン200ccを加えてもう一度上澄みを除去した。生成ポリマーは粒子状で

酢酸ビニル単位 9.1モル%

となる。酢酸ビニル単位はいくらかケン化度が進んだものと考えられる。

この生成ポリマーの赤外分析では10μに最大吸収があり、P=Oの存在していることがわかる。他に3.8μ、7.7μ、8.7μ、20.5μに特徴的な吸収が見られる。

又モリブデン青吸光々度法（JIS-K-0102）によるP₂O₅の定量結果はリン酸ビニル換算で36.5重量%であり、モル%に直したポリマー組成は

リン酸ビニル単位 18.4モル%
ビニルアルコール単位 72.8モル%
酢酸ビニル単位 8.8モル%

となり、前記滴定法による結果とほぼ一致する。

生成ポリマーは完全に水溶性であり、アセトン、メタノールに膨潤する。マフテテストでは炭化するだけで難燃性である。水溶液を金属、ガラスに塗布し、乾燥したときの皮膜の接着性は極めて良い。

対照例

実施例 1 において N-メチルピロリドンに代えてピリジンをを用いたときは、ポリビニルアルコールがピリジンに溶解しないため反応は不均一系で進み、得られる生成物は褐色に着色し、かつ大部分が水に不溶であった。

実施例 2～5

ビニルアルコール重合体、リン酸類の種類及び反応条件を次のように選んだほかは実施例 1 と同様にしてビニルアルコール重合体のリン酸エステル化を行った。条件及び結果を次に示す。なお以下エステル化度とあるのはポリマー全体に対するモル百分である。(水酸基に対するモル百分ではない)。

実施例 2

原料ポリマー	重合度 1200、ケン化度 98 モル百分のポリビニルアルコール
リン酸類	ピロリン酸
反応温度	80～85℃
反応時間	50分
生成ポリマー	白色粉末 水に可溶・溶解可能

実施例 3

原料ポリマー	エチレン含量 40 モル百分のエチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル単位の 98.6 モル百分をケン化して得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(なおこのポリマーは水不溶性である。)
リン酸類	正リン酸
反応温度	85～90℃
反応時間	1 時間
生成ポリマー	白色粉末 難燃性 水に不溶・溶解可能 エステル化度 33 モル百分

実施例 4

原料ポリマー	α -オクタデセン含量 3.8 モル百分の α -オクタデセン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル成分の 88 モル百分をケン化して得られた
--------	--

α -オクタデセン変性ポリビニルアルコール(なおこのポリマーは水不溶性である。)

リン酸類	ピロリン酸
反応温度	80℃
反応時間	90分
生成ポリマー	白色粉末 難燃性 水に影響・溶解可能 エステル化度 45 モル百分

実施例 5

原料ポリマー	重合度 800、ケン化度 88 モル百分のポリビニルアルコール
リン酸類	三リン酸
反応温度	85℃
反応時間	60分
生成ポリマー	白色粉末 水に可溶・溶解可能 難燃性 エステル化度 25 モル百分

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

